



TITLE:

規則性合金の触媒作用に関する理論的研究

AUTHOR(S):

古川, 森也

CITATION:

古川, 森也. 規則性合金の触媒作用に関する理論的研究. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2019, 2018: 77-77

ISSUE DATE:

2019-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/241202>

RIGHT:

規則性合金の触媒作用に関する理論的研究
Theoretical study on catalysis of ordered alloys

北海道大学 触媒科学研究所

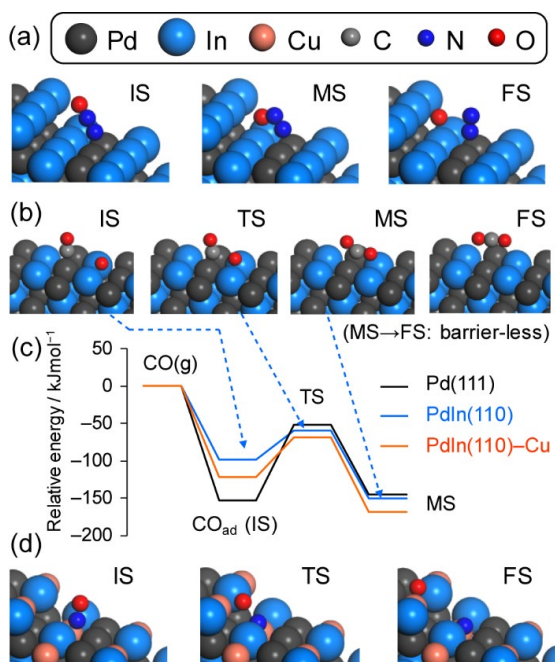
古川 森也

研究成果概要

我々は最近、PdIn/Al₂O₃ 触媒が CO による NO の還元反応において、低温領域においても副生成物である N₂O を生成することなく高い N₂ 選択性を示すことを見出している。また In の一部を Cu に置換した Pd(In_{0.33}Cu_{0.67})/Al₂O₃ 触媒は幅広い温度領域において N₂ 選択性を低下させることなく NO 転化率を大幅に向上させることが出来、200℃という低温においても NO を 100%無害な N₂ に変換できることを見出された。この触媒性能向上のメカニズムについて、速度論的検討に基づく反応機構解析が行われたが、原子レベルにおける詳細については明らかにされていなかった。

今回京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、PdIn 表面での関連分子(NO、CO、N₂O)の反応挙動に関して詳細な DFT 計算を行うことで、そのメカニズムを詳細に解明することを目指した。

PdIn(120)面 ((110)面のステップ) における N₂O 分解を計算した結果、活性化障壁は <0.1kJmol⁻¹でありほぼバリアレスであることが判明した(図 a)。このことから PdIn 上では副生成物である N₂O が速やかに N₂ へと分解されるために N₂ 選択性が高くなることが分かった。次に低温領域での律速段階である CO 酸化過程について PdIn(110)面上で計算を行ったところ(図 b) In の存在により活性化障壁が低下することが分かった(図 c)。一方高温領域での律速段階である NO 解離について In を一部 Cu で置換した PdIn(120)面で計算を行った結果(図 d)、Cu で一部置換することで NO 解離の活性化障壁が低下することが分かった。以上の様に、In は N₂ 選択性と低温活性の向上、また Cu は高温活性の向上に寄与していることが DFT 計算の結果から明らかにされた。



発表論文(謝辞あり)

“Design of Pd-Based Pseudo-Binary Alloy Catalysts for Highly Active and Selective NO Reduction”, J. Jeon, S. Furukawa, K. Kon, T. Toyao, K. Shimizu, *Chem. Sci.*, in revision.